

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-088361

(43)Date of publication of application : 07.04.1998

(51)Int.Cl.

C23C 18/20

(21)Application number : 08-245367

(71)Applicant : FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE

(22)Date of filing : 18.09.1996

(72)Inventor : ASAKURA TOYOMITSU
HONDA FUMIHIRO

(54) METHOD FOR ELECTROLESS-PLATING POLYMER MOLDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a plating layer high in adhesion and having high decorativeness by treating the region irradiated with UV with an alkaline soln. contg. a specified component.

SOLUTION: UV irradiation and the following surface treatment with an alkaline soln. are applied as the pretreatment for electroless-plating the surface of a polymer formed body. The surface is irradiated with a UV of appropriate wavelength to begin with to cut a part of the chemical bond, hence the radical is generated and combines with oxygen, and a functional group is imparted to the formed body surface. Any formed body causing such a change in chemical structure can be used without restriction, and an impact-resistant polystyrene, etc., are exemplified. An alkaline soln. contg. a nonionic surfactant having a ~~polyethylene-bonding~~ *polyoxyethylene-bonding* is used in the following alkaline soln. treatment, and ~~polyethylene-lauryl~~ *polyoxyethylene-lauryl* ether, etc., are used as the surfactants. The alkaline component in the soln. is not specially limited, and NaOH, ammonia, etc., are used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

polyoxyethylene bonding
 $(-(OCH_2CH_2)_n-)$

polyoxyethylene lauryl

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-88361

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月7日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 2 3 C 18/20

C 2 3 C 18/20

Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-245367

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月18日

(71) 出願人 000005290

古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 朝倉 豊充

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古

河電気工業株式会社内

(72) 発明者 本多 文洋

愛知県名古屋市中区久方2丁目12-1

学校法人トヨタ学園 豊田工業大学内

(54) 【発明の名称】 高分子成形体への無電解メッキ方法

(57) 【要約】

【課題】 危険性、公害性の高い薬液を使用せずに強固な密着力と高度の装飾性を有するメッキ層を得るための高分子成形体への無電解メッキ方法を提供する。

【解決手段】 高分子成形体への無電解メッキのための前処理として、高分子成形体の所定領域に紫外線を照射したのち、その領域をポリオキシエチレン結合（-（OCH₂CH₂）_n-）を有する非イオン系界面活性剤を含むアルカリ溶液と接触させる表面処理工程を行うことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子成形体への無電解メッキのための前処理として、高分子成形体の所定領域に紫外線を照射したのち、その領域をポリオキシエチレン結合（ $-(OCH_2CH_2)_n-$ ）を有する非イオン系界面活性剤を含有するアルカリ溶液と接触させる表面処理工程を行うことを特徴とする高分子成形体への無電解メッキ方法。

【請求項2】 高分子成形体が耐衝撃性ポリスチレンもしくはアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂であることを特徴とする請求項1記載の高分子成形体への無電解メッキ方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高分子成形体の表面に強固な密着力と高度の装飾性を有するメッキ層を形成するための無電解メッキ方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 高分子材料からなるフィルム、シート、繊維、樹脂成形品等の高分子成形体は無電解メッキ（化学メッキ）により銅やニッケル等のメッキ層を形成する場合、メッキ処理に先だて該成形体に表面処理を施すのが一般的である。この表面処理を施すことで、高分子成形体表面に官能基を付与するとともにミクロな凹凸を生じさせ、成形体表面とメッキ層との化学的結合と凹凸への投錨効果によりメッキ層の密着力を確保することができる。

【0003】 このような表面処理の例として、クロム酸・硫酸混合液、重クロム酸・硫酸混合液、塩素酸、硫酸・過塩素酸混合液などの薬液への浸漬処理がある。例えば、無電解メッキが施されるプラスチックの大半を占めるアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン（ABS）樹脂では、クロム酸・硫酸混合液による表面処理が一般的である。しかし、このような方法では、危険性、公害性の高い薬液が使用される、表面処理を所定領域に選択的に行うことが難しく結果として不要部分にまでメッキされてしまう、高分子成形体表面を凹凸にするため鏡面メッキを行うためには肉厚のメッキが必要である、肉厚のメッキにより表面が鏡面（光沢面）となってもメッキ付着面の凹凸がそのまま残っているため鏡像がゆがみ高度の装飾性が得られない、などの問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記問題を解決し、危険性、公害性の高い薬液を使用せずに密着性が高く高度の装飾性を有するメッキ層が得られる高分子成形体への無電解メッキ方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 発明者らは、危険性、公害性の高い薬液を使用しない表面処理として、紫外線照射による方法に着目し鋭意検討の結果、紫外線照射に続

く処理を適切に行うことで、密着力が高く、鏡像にゆがみのない高度な装飾性を有するメッキ層を形成できることを突き止め、本発明を完成させるに至った。

【0006】 上記目的を達成するために、本発明においては、高分子成形体への無電解メッキのための前処理として、高分子成形体の所定領域に紫外線を照射したのち、その領域をポリオキシエチレン結合（ $-(OCH_2CH_2)_n-$ ）を有する非イオン系界面活性剤を含有するアルカリ溶液と接触させる表面処理工程を行うことを特徴とする高分子成形体への無電解メッキ方法が提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明においては、高分子成形体の表面に無電解メッキを施す際の前処理として、紫外線照射とそれに続くアルカリ溶液処理（アルカリ溶液に接触させる）からなる表面処理を行うこと、且つアルカリ溶液にはポリオキシエチレン結合（ $-(OCH_2CH_2)_n-$ ）を有する非イオン系界面活性剤を含有するアルカリ溶液を用いることが重要である。

【0008】 照射する紫外線の波長域は、高分子成形体の材質にもよるが、200～400nmの範囲で適宜選択することができる。適切な波長の紫外線を照射することにより化学結合の一部が切断してラジカルが生じ酸素と結合して成形体表面が一種の酸化劣化を受けて官能基が付与される。紫外線照射量は、表面処理効果が得られるように、高分子成形体の材質によって適宜選択する必要がある。例えば、ポリスチレン、ABS樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂の場合、30Wの重水素ランプ（放射波長160～400nm）を使用して、照射距離25mmで300～1000秒程度の照射条件が採用できる。

【0009】 本発明において無電解メッキの対象となる高分子成形体は、その表面が紫外線照射で酸化反応による化学構造変化を起こすものであれば特にその材質について限定されるものではなく、例えば、耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン（ABS）樹脂、ポリメチルメタクリレート（PMMA）樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。

【0010】 表面処理をする対象の高分子成形体は、紫外線照射に先だて、その表面をアルカリ脱脂→水洗等の従来公知の洗浄処理によって清浄にしておく。この洗浄処理によって表面処理効果が有効に発揮される。

【0011】 紫外線照射に次いで行うアルカリ溶液処理には、ポリオキシエチレン結合（ $-(OCH_2CH_2)_n-$ ）を有する非イオン系界面活性剤を含有するアルカリ溶液を用いる。このような非イオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテルおよびポリオキシエチレン脂肪酸モノエステルを用いることができ、代表例として、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、

ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレートが挙げられる。アルカリ溶液中へのポリオキシエチレン (POE) 結合含有非イオン系界面活性剤の添加量は、0.05～1g/リットルが好ましい。この範囲の添加量であると密着力向上効果が得られるので好ましい。

【0012】なお、非イオン系界面活性剤であっても、ポリオキシエチレン結合を分子内に持たないソルビタン脂肪酸エステルは本発明におけるメッキ層の密着力向上には寄与しない。陽イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤を用いた場合も同様に密着力向上効果を示さない。

【0013】アルカリ溶液中のアルカリ成分の種類は、特に限定されるものではなく、水酸化ナトリウム (NaOH)、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、アンモニア (NH_3)、三リン酸ナトリウム ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) など適宜使用できる。アルカリ溶液の濃度は0.05～0.5mol/リットル程度が適当である。アルカリ溶液処理条件としては、例えば液温30～80℃、30秒～5分間を目安に適宜選択することができる。

【0014】表面処理を施した高分子成形体は、表面を水洗した後、無電解メッキ処理に供される。無電解メッキ処理は、従来公知の方法を採用することができ、前メッキ処理として表面触媒処理、酸活性処理を行い、次いで無電解メッキ液によるメッキ層形成処理を行うものである。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。高分子成形体としては、耐衝撃性ポリスチレン (HIPS：出光石油化学社製、銘柄HT500) およびABS樹脂 (ダイセル化学工業社製メッキタイプA樹脂、銘柄MX3) を用い、射出成形機により厚み3mmのシートに加工したものを用意した。また、市販のアクリル板 (PMMA) も用意した。これらのシートおよび板から所定サイズに切り出し、中性洗剤もしくはアルカ

リにより脱脂・洗浄して無電解メッキの試料シートとした。洗浄処理をした試料シートは、所定の表面処理をした後、水洗を経て市販の処理液を用いて無電解Ni (ニッケル) メッキ処理 (触媒処理→酸活性処理→化学Niメッキ) を行い、シートとメッキ層との密着力を後述の方法で評価した。なお、無電解Niメッキの処理には以下の処理液、処理条件を採用した。なお、各処理の終了後はいずれも水洗を行った。

【0016】触媒処理：処理液＝商品名「A-30キャタリスト」(奥野製薬工業社製) 0.075m³/m³ + 塩酸0.15m³/m³、浴温30℃、浸漬時間4分。
酸活性処理：処理液＝塩酸0.075m³/m³、浴温30℃、浸漬時間3分。

化学Niメッキ：処理液＝商品名「化学NiA」と「化学NiB」の混合液 (奥野製薬工業社製)、浴温30℃、浸漬時間3～9分。

【0017】密着力は、シート上に形成した無電解Niメッキ膜の上に更に15μmの電気Cuメッキ膜を形成し、その上に垂直に円柱棒をエポキシ樹脂系接着剤で接着し円柱棒の周囲のメッキ膜をカッターで切断した試験片を用意し、円柱棒 (直径4mmφ、長さ40mm) に対してメッキ膜と平行方向の荷重 (速度16.7μm/sec) を与え、円柱棒が引き倒される荷重 (F) を測定して、密着力 $f = 4h \cdot F / \pi R^3$ (R：円柱棒の半径、h：メッキ面から荷重点までの距離) の式から求めて評価した。

【0018】実施例1～5、比較例1～7、従来例洗浄処理をした各試料シートに対して表1に示す条件で表面処理を施したのち、上述の無電解Niメッキ処理を行い、外観を観察するとともに、密着力を評価した。評価結果を表1に示す。

【0019】

【表1】

実験例		実施例					比較例							従来例
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7	
高分子材料の種類		HIPS	ABS	PMMA	HIPS	ABS	HIPS	HIPS	HIPS	HIPS	HIPS	HIPS	HIPS	ABS
表面 処理 条件	紫外線照射処理 注1	有り	有り	有り	有り	有り	有り	なし	有り	有り	有り	有り	有り	従来 処理 注3
	アルカリ溶液浸漬処理(浸漬2分) (NaOH0.1 mol/l) 注2	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	なし	
	界面活性剤(0.1g/l) 注2	添加	添加	添加	添加	添加	無添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加	
	液温 (°C)	50	50	50	50	50	50	70	70	75	75	75	75	
Niメッキの密着力 (kg/cm ²) 注4		380	385	380	365	370	×	×	×	×	×	×	×	390

注1: 30W蛍光灯を使用、照射距離25mm、照射時間10分。

注2: 1)~3)は非イオン系界面活性剤、4), 5)は陰イオン系界面活性剤、6)は陽イオン系界面活性剤。

注3: クロム酸・硫酸処理(65°C、10分浸漬)→水洗→塩酸中和→水洗からなる表面処理。

注4: 実施例および従来例のメッキ膜剥離面の大部分が樹脂の材料破壊面となっている。

×印のものは、メッキ膜の付着がないか、すぐに剥離したものである。

【0020】実施例1~5で得られる無電解メッキシートのメッキ面は、いずれもゆがみのない鏡面が得られ、従来例の場合に比較して高度な装飾性を有することが確認された。無電解メッキ層の密着性については、表1に示すように、実施例のように紫外線照射処理を施し、次いでPOE結合を有する非イオン系界面活性剤を添加したアルカリ溶液を施したもののだけが、従来のクロム酸・硫酸混合液処理の場合に匹敵する強固な密着力を有することがわかった。また、紫外線照射処理を行わない場合、紫外線照射処理を行っても次のアルカリ処理で、界面活性剤を添加しない場合、非イオン系界面活性剤であってもPOE結合を持たない界面活性剤や陽イオン系、陰イオン系の界面活性剤を添加したアルカリ溶液を用い

た場合は、いずれも樹脂表面にメッキ膜が付着しないことが確認された。

【0021】

【発明の効果】本発明の無電解メッキ方法によれば、高分子成形体の表面に無電解メッキを施す際の前処理として、紫外線照射とそれに続くアルカリ溶液処理としてポリオキシエチレン結合を有する非イオン系界面活性剤を含有するアルカリ溶液浸漬からなる表面処理を行うので、従来公知の危険で公害問題のある薬液使用の表面処理が不要となり、且つ基材(高分子成形体)への強固な密着力と高度な装飾性を有するメッキ層が得られ、その工業的価値は顕著である。